

Glifosat kao onečišćivalo okoliša

Ježek, Elena

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:512145>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-04**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ELENA JEŽEK

GLIFOSAT KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2022.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva
za 15. 09. 2022. u 9 sa
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu
Varaždin, 01. 09. 2022.

Predsjednik
ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Saufa Kovac

Članovi povjerenstva

- 1) Izv. prof. dr. sc. Nikola Sokac
- 2) Izv. prof. dr. sc. Ivana Kovac
- 3) Izv. prof. dr. sc. Anita Picek Smocic

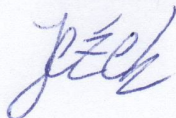
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

GLIFOSAT KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

KANDIDAT:

Elena Ježek



MENTOR:

izv.prof.dr.sc. Nikola Sakač

Varaždin, 2022.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

GLIFOSAT KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom *izv. prof. dr. sc. Nikola Sakač*

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 1.9.2022.

ELENA JEŽEK

(Ime i prezime)

Ježek

(Vlastoručni potpis)

IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

GLIFOSAT KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

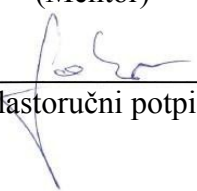
pregledan anti-plagijat programskim paketom PlagScan te da postotak sličnosti cjelovitog završnog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti završnog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 01.09.2022.

____ izv.prof.dr.sc. Nikola

Sakač _____

(Mentor)



(Vlastoručni potpis)

Naziv rada: Glifosat kao onečišćivalo okoliša

Autor: Elena Ježek

Sažetak

Herbicidi na bazi glifosata globalno su najčešće korišteni herbicidi za suzbijanje korova. Korištenje započinja u 1970-ima sa sve većom uporabom tokom godina. Učinkovito je sredstvo protiv korova, ali uslijed činjenice da uništava i ne ciljane biljke, u početku je njegova uporaba bila ograničena i regulirana. Nakon mnogo godina ekstenzivne uporabe započela je rasprava o mogućoj toksičnosti i kancerogenosti. Daljnja istraživanja su dokazala da je česta uporaba herbicida tokom godina dovela do globalne kontaminacije i onečišćenja koja utječu na tlo, vodu i atmosferu, a samim time i na floru i faunu uključujući i ljude na način da se kontaminacija proširila na hranu i često korištene predmete poput pelena, medicinskih gaza, itd.. Europska unija je ograničila upotrebu glifosata od 15. prosinca 2022. godine.

Ključne riječi: herbicid, glifosat, onečišćenje, tlo, voda, atmosfera, flora, fauna

Title: Glyphosate as an environmental pollutant

Author: Elena Ježek

Abstract

Glyphosate-based herbicide products are the most extensively used herbicides for weed control. The use of glyphosate started in the 1970s and it increased over time. It is an effective weed killer but since it also destroys non-target crops, it was initially restricted and regulated. After years of an extensive usage, their possible toxicity and carcinogenicity sparked off a debate. Further research has proved that massive use of the herbicide over time has created a global contamination and pollution that affected the soil, surface and water as well as the atmosphere, where it affects flora and fauna as well as humans because the contamination has spread to food and commonly used objects, such as diapers, medical gauze, etc. The European Union has restricted the use of glyphosate on December 15, 2022.

Key words: herbicide, glyphosate, pollution, soil, water, atmosphere, flora, fauna

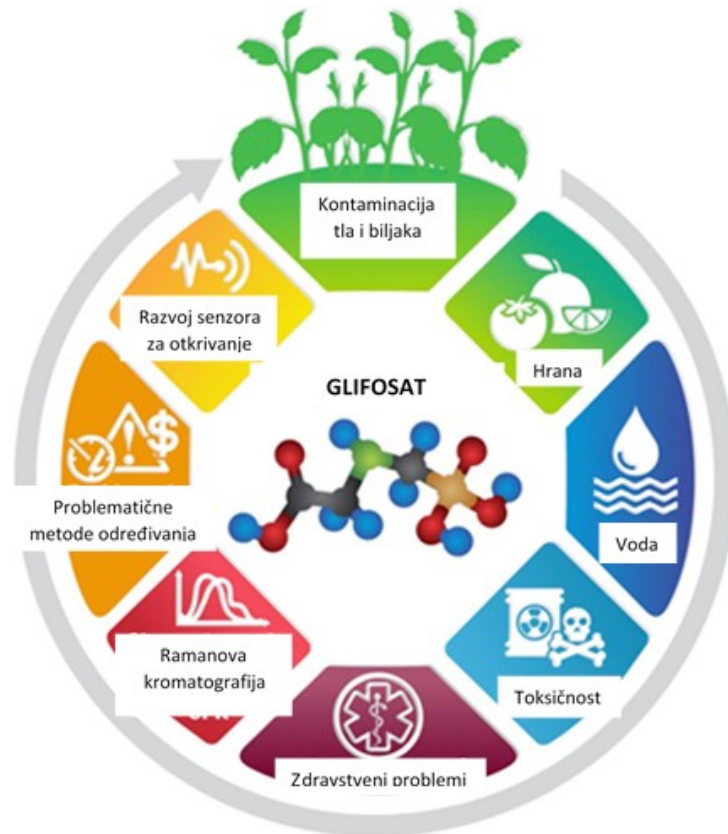
Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. KEMIJA GLIFOZATA.....	3
2.1. Industrijska sinteza.....	3
3. UPOTREBA GLIFOSATA.....	5
3.1. Sjeverna i Južna Amerika.....	6
3.2. Europa.....	7
3.3. Azija i Oceanija.....	8
4. METODE ODREĐIVANJA.....	9
5. UTJECAJ NA OKOLIŠ.....	12
5.1. Glifosat u morskoj vodi.....	12
5.2. Glifosat u slatkovodnim ekosustavima.....	14
5.3. Glifosat u tlu.....	17
5.4. Ostaci glifosata u atmosferi.....	18
5.5. Utjecaj glifosata na rast usjeva.....	20
5.6. Utjecaj glifosata na čovjeka.....	22
5.7. Utjecaj glifosata na životinje.....	22
6. ALTERNATIVA ZA GLIFOSAT.....	26
6.1. Piroherbicid.....	27
6.2. Biološka poljoprivreda.....	28
7. ZAKONSKI OKVIR.....	30
8. ZAKLJUČAK.....	31
LITERATURA.....	32
POPIS SLIKA.....	38
POPIS TABLICA.....	39

1. UVOD

Glifosat je prvi put sintetiziran 1950. (švicarski kemičar Henry Martin, tvrtka Cilag). Kasnije, glifosat je neovisno otkriven u Sjedinjenim Državama u tvrtki Monsanto, 1970. godine. Njihovi kemičari su sintetizirali oko 100 derivata aminometilfosfonske kiseline kao potencijalnih sredstava za omekšavanje vode. Utvrđeno je da dva imaju slabu herbicidnu aktivnost, a John E. Franz, kemičar u Monsanto, zamoljen je da pokuša napraviti analoge s jačim herbicidnim djelovanjem. Glifosat je bio treći analog koji je sintetizirao. Franz je dobio Nacionalnu medalju za tehnologiju Sjedinjenih Američkih Država 1987. godine i Perkinovu medalju za primijenjenu kemiju 1990. godine za svoja otkrića. Tvrtka Monsanto je ranih 1970-ih patentirala upotrebu glifosata za uništavanje korova i prva ga je stavila na tržište 1974. godine pod robnom markom Roundup. Dok je njegov početni patent istekao 1991., tvrtka Monsanto je zadržala ekskluzivna prava u SAD-u sve dok njegov patent na izopropilaminsku sol nije istekao u rujnu 2000. godine. Godine 2008. znanstvenik iz Službe za poljoprivredna istraživanja (ARS) američkog Ministarstva poljoprivrede (USDA) Stephen O. Duke i Stephen B. Powles – australski stručnjak za korov – opisali su glifosat kao "praktički idealan" herbicid. Powles je 2010. godine izjavio: "glifosat je jedno u 100-godišnjem otkriću koje je jednako važno za pouzdanu globalnu proizvodnju hrane kao što je penicilin za borbu protiv bolesti." [1]

Poljoprivrednici su brzo prihvatili glifosat za kontrolu korova u poljoprivredi, posebno nakon što je tvrtka Monsanto uvela usjeve Roundup Ready otporne na glifosat, što je poljoprivrednicima omogućilo da ubijaju korov bez ubijanja svojih usjeva. Godine 2007. glifosat je bio najčešće korišteni herbicid u poljoprivrednom sektoru Sjedinjenih Država. Od kasnih 1970-ih do 2016. godine došlo je do višestrukog povećanja učestalosti i obujma primjene herbicida na bazi glifosata (GBH) u cijelom svijetu. Posljedično, došlo je do globalne pojave i širenje korova otpornih na glifosat koji zahtijevaju veću primjenu kako bi se održala učinkovitost. Razvoj otpornosti na glifosat u korovskih vrsta postao je sve je veći problem. [2]



Slika 1: Glifosat – onečišćenje, metode određivanja i toksičnost

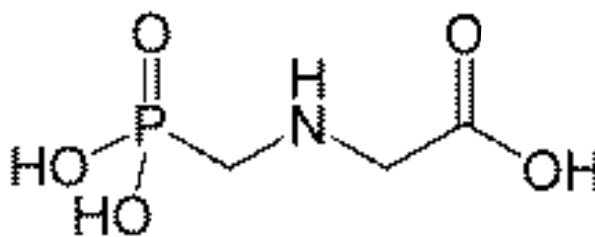
Glifosat zbog svojih svojstava keliranja metala, utjecaja organskih spojeva na okoliš i sličnosti s njegovim nusprodukt imate svojeg ionskog karaktera, visoke polarnosti i topljivosti u vodi vrlo je zahtjevan za detekciju i određivanje njegovih štetnih utjecaja. Prisutan je u morskim i slatkovodnim ekosustavima, tlu i atmosferi. Moguć je njegov prijenos iz jedne sastavnice okoliša u drugu, npr. istjecanjem, isparavanjem, a u svakoj od tih sastavnica uzrokuje određenu štetu ekosustavu (Slika 1). [3]

Izloženost glifosatu i njegovim ostacima ima negativan utjecaj na ljudsko zdravlje koji se manifestira tijekom dugog niza godina. Daljnja upotreba glifosata bit će zabranjena od strane europskih agencija ukoliko se ne smanji njegov štetan utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi. [4]

Europska unija ograničila je upotrebu glifosata do 15. prosinca 2022. godine. [5]

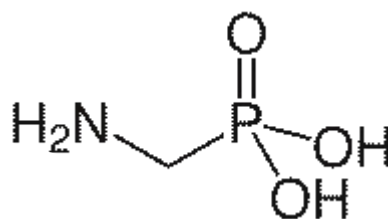
2. KEMIJA GLIFOZATA

N-(fosfometil) glicin (Glifosat po IUPAC-u); je aminofosfonski analog prirodne aminokiseline glicina i, kao i sve aminokiseline, postoji u različitim ionskim stanjima ovisno o pH. I fosfonska kiselina i karboksilna kiselina mogu se ionizirati, a amino skupina može se protonirati. Zbog toga postoji mogućnost pojave više zwitteriona. Topivost glifozata u vodi je do 12 g/L na sobnoj temperaturi. Izvorni sintetski pristup glifosatu uključivao je reakciju fosforog triklorida s formaldehidom nakon čega je slijedila hidroliza da bi se dobio fosfonat. Glicin zatim reagira s ovim fosfonatom kako bi se dobio glifosat (Slika 2), a njegovo ime je uzeto kao kontrakcija spojeva korištenih u ovom koraku sinteze; glicina i fosfonata. [6]



Slika 2: Formula molekule glifosata

Glavni put deaktivacije glifosata je hidroliza do aminometilfosfonske kiseline (Slika3).



Slika 3: Aminometilfosfonska kiselina

2.1. Industrijska sinteza

Za industrijsku sintezu glifosata koriste se dva glavna pristupa, a oba se odvijaju putem Kabachnik-Fieldsoverreakcije. Prva je reakcija iminodiaoctene kiseline i formaldehida s fosforom kiselinom (ponekad nastalom in situ iz fosfor triklorida korištenjem vode dobivene Mannichovom reakcijom prva dva reagensa). Dekarboksilacija

hidrofosfonilacijskog produkta daje željeni produkt glifosata. Iminodiaoctena kiselina se obično priprema na licu mjesta raznim metodama ovisno o dostupnosti reagensa. [1]

Drugi pristup koristi glicin umjesto iminodiaoctene kiseline. Time se izbjegava potreba za dekarboksilacijom, ali zahtijeva pažljiviju kontrolu stehiometrije, budući da primarni amin može reagirati s bilo kojim suviškom formaldehida da nastane bishidroksimetilglicin, koji se mora hidrolizirati tijekom obrade kako bi se dobio željeni proizvod. [1]

Ovaj sintetički pristup odgovoran je za značajan dio proizvodnje glifosata u Kini, uz značajan rad koji je uložen u recikliranje otapala trietilamina i metanola. Također je postignut napredak u pokušaju da se potpuno eliminira potreba za trietilaminom. [1]

3. UPOTREBA GLIFOSATA

Herbicidno djelovanje glifosata postiže se inhibicijom 5-enolpiruvilšikimat-3-fosfat sintaze (EPSPS), enzima koji se proizvodi i prisutan je u biljkama, gljivama i nekim mikroorganizmima, ali ne i u životinjama. U tim organizmima, dolazi do inhibicije stvaranja EPSPS što sprječava nastanak esencijalnih tvari, kao što su aminokiseline (npr. fenilalanin, tirozin). Glifosat može formirati stabilan kompleks s enzimom, natječući se s fosforom i time inhibiraju funkciju EPSPS. [6]

Globalno, 90% glifosata primjenjuje se na poljoprivredno zemljište, a 10% na nepoljoprivredno zemljište (ruderalna, industrijska ili urbana područja). Između 1974. i 2014. primijenjeno je 8,6 milijardi kg aktivnog sastojka glifosata (Tablica 1). [7]

Tablica 1: Globalna uporaba glifosata od 1974. do 2014. godine

Period (godine)	Uporaba (10⁶ kg)
1974	3.2
1975 – 1984	130.5
1985 – 1994	387.3
1995 – 2004	1909
2005 – 2014	6133
Ukupno	8563

Od 90% glifosata korištenog na poljoprivredno zemljište, više od polovice (56%) primijenjeno je na usjeve rezistentnena glifosat (GR usjevi). Od prvog uvođenja kultivara otpornih usjeva 1996., upotreba glifosata je porasla 15 puta. [7] Glifosat i GR usjevi napravili su revoluciju u borbi protiv korova u Americi. Pozitivne agronomske, ekonomske i ekološke prednosti glifosata i GR usjeva, kao što su smanjeni troškovi energije ili herbicida, pojednostavljeno i bolje upravljanje korovom, poboljšano zdravlje tla kroz smanjenu obradu tla i manji utjecaj na okoliš sveukupno, su bile opsežno istražene. [8] Međutim, sve veća učestalost GR korova od 1996. brzo smanjuje

učinkovitost glifosata i kultivara GR usjeva. [8] Mnogi su uzgajivači izgubili korist od mogućnosti korištenja manje količine herbicida zbog GR korova; na primjer, američki uzgajivači soje sada koriste 28% ili 0,30 kg ha⁻¹ više herbicida. [9] Kultivari s alternativnim svojstvom otpornim na herbicide (HR) ili kombinirane HR osobine, brzo se usvajaju kao sredstvo za upravljanje populacijama korova otpornih na glifosat. [10]

3.1. Sjeverna i Južna Amerika

Obradiva poljoprivreda na kopnu u Južnoj Americi uglavnom je koncentrirana u Brazilu i Argentini. Visoka razina usvajanja usjeva za koje nije potrebno oranje i GR usjeva, uglavnom soje, u Južnoj Americi uvelike je povećalo upotrebu glifosata kao primarnog sredstva za kontrolu korova. [11] Brazil, s gotovo polovicom obrađenih površina Južne Amerike, više od polovice te površine uglavnom je zasađeno GR sojom u 2019./20. godini. [8] S glifosatom kao jedinim herbicidom koji se u sezoni primjenjuje više puta tijekom uzgoja usjeva, selekcijski pritisak za razvoj GR korova sve je intenzivniji. Glifosat se često primjenjuje najmanje tri do pet puta godišnje na poljima na kojima se uzgaja GR soja. Od trenutno dokumentiranih osam GR vrsta korova u Brazilu, sve su pronađene uz GR soju. [8]

Od 1974. godine u SAD-u je primijenjeno preko 1,6 milijardi kg glifosata, ili 19% globalnog globalne količine (8,6 milijardi kg). [7] Slično globalnom udjelu, 90% glifosata (113,4 milijuna kg) primijenjeno je na poljoprivrednim zemljištima u SAD-u 2014. (Tablica 2). Soja i kukuruz predstavljaju 77% primijenjenog glifosata, od kojih su više od 90% GR kultivari. Prosječan broj primjene glifosata godišnje na poljima GR kukuruza, soje i pamuka u SAD-u bile 1,38, 2,03, odnosno 3,29. [12] Od ukupne uporabe herbicida, u SAD-u je 2015. glifosat činio 26% za kukuruz, 43% za soju i 45% za pamuk. [8]

Tablica 2: Upotreba glifosata u SAD- u tijekom 2014., prema usjevima

Usjev	Uporaba (10 ⁶ kg)
soja	55,7
kukuruz	31,2
pamuk	7,9
pšenica	7,9
lucerna	4
sirak	1,9
šećerna repa	1,3
naranča	0,8
ječam	0,5
repica	0,1
ostalo	2,1
ukupno u agrokulturi	113,4
ukupno u svim djelatnostima	125,4

3.2. Europa

Iako su europski sustavi uzgoja usjeva raznoliki, u plodoredu dominiraju zimski usjevi; pšenica, ječam, uljana repica, kao i kukuruz ili drugi ljetni usjevi ovisno o klimatskoj zoni. Europa je najveći proizvođač pšenice (uglavnom meke pšenice u srednjoj Europi; durum pšenice u Italiji i Španjolskoj), gdje Francuska, Njemačka, Poljska i Ujedinjeno Kraljevstvo proizvode više od polovice žitarica sitnog zrna u regiji. U usporedbi s drugim globalnim regijama obrada tla još uvijek prevladava, iako se minimalna obrada tla polako širi. [13] Kako GR usjevi nisu u širokoj uporabi u Europskoj uniji, glifosat se uglavnom koristi prije ili nakon žetve u fazama plodoreda ili na neobrađenim poljima. Vrste korova koje su razvile otpornost na glifosat uključuju *Conyza spp.* u višegodišnjim nasadima (uglavnom nasadi maslina i citrusa u mediteranskim područjima) i *Lolium spp.* u vinogradima i manjim dijelom u pšenici, gdje je upotreba glifosata nakon žetve i prije sjetve visoka. [8]

3.3. Azija i Oceanija

Poljoprivreda u Aziji i Oceaniji vrlo je raznolika u broju uzgojenih usjeva i klimatskim zonama diljem regije. Riža je dominantna kultura, a slijede je pšenica, kukuruz, palmino ulje i prirodna guma. U usporedbi s drugim svjetskim regijama, upotreba glifosata mnogo je manje zastupljena. Godišnji upotreba glifosata (milijuna kg) u sedam zemalja u regiji je sljedeća: Australija, 24,1; Kina, 20,1; Tajland, 15,3; Indija, 14,2; Indonezija, 9,7; Vijetnam, 3,2; Filipini, 2,1. [8] Upotreba glifosata kao postotak ukupne upotrebe herbicida je sljedeći: Australija, 32/17; Kina, 13/7, Tajland, 33/19; Indija, 37/24; Indonezija, 73/35; Vijetnam, 36/35; Filipini 48/38; u Australiji je upotreba glifosata najveća u sustavima uzgoja pamuka, žitarica i uljane repice. [8] U Australiji postoji 17 vrsta GR korova, pronađene u poljima usjeva, vinogradima ili na golim područjima (npr. uz ograde). GR korovne vrste češće su u Južnoj Australiji i Novom Južnom Walesu nego u Zapadnoj Australiji. Većina populacije GR korova nisu pronađene među usjevima jer su se GR usjevi počeli uzgajati relativno nedavno, te su naložene stroge mjere uporabe glifosata i uzgoja takvih usjeva da bi se spriječio značajan razvoj GR korova. [8]

4. METODE ODREĐIVANJA

Glifosat se smatra toksikološki štetnim i predstavlja potencijalnu povezanost s ljudskom karcinogenezom i drugim kroničnim bolestima, uključujući mentalno i reproduktivno ponašanje. Izazovi za analizu i dokazivanje njegove toksičnosti vjerojatno su posljedica njegovih svojstava keliranja metala, utjecaja organskih spojeva na okoliš i sličnosti s njegovim nusproduktima. Povijesna blaga uporaba glifosata na usjevima otpornim na transgene, potkrijepljena činjenicom da ga nije lako detektirati, stvara "paradoks glifosata", po kojem je on najrašireniji herbicid i jedan od najtežih za utvrđivanje. Tehnologije za detekciju i kvantifikaciju glifosata zahtijevaju vrhunsku analitičku opremu, a nijedan od njih nije prikladan za testove na terenu u stvarnom vremenu, što može objasniti nedostatak studija o zdravlju na radu povezanom s kemijskom opasnošću. [3] Pravovremena detekcija nužna je za informiranje javnosti o količini i štetnosti glifosata. Detekcija i kvantifikacija glifosata je skupa i dugotrajna; posljedično, vladine mjere kontrole su neučinkovite budući da se glifosat obično ne može detektirati metodama koje istovremeno analiziraju različite vrste kemikalija i njihovih metabolita u istom testu. [3] Otkrivanje ostatka glifosata pomoću jednostavne analitičke metode je izazov zbog njegovog ionskog karaktera, visoke polarosti i topljivosti u vodi, otežanog isparavanja, slabe topljivosti u uobičajenim organskim otapalima, niske hlapljivosti, male mase i povoljnog ponašanja kompleksiranja. [14]

Fotometrijska i fluorometrijska detekcija ovih tvari nije moguća zbog nepostojanja kromofornih ili fluorofornih skupina u strukturama glifosata. Štoviše, sličnost s aminokiselinama ili drugim prirodnim biljnim komponentama može uzrokovati smetnje. Sposobnost glifosata da snažno adsorbira minerale gline i organske ili mineralne čestice u vodi i njegov visoki afinitet prema metalnim kationima koji se s njim slažu, otežavaju otkrivanje bez metode prethodne obrade. Kromatografija se može upotrijebiti za rastavljanje smjesa na komponente, čime se svaki dio može analizirati zasebno. [15] Mnogi pristupi otkrivanju ostataka glifosata koriste tekućinsku kromatografiju ili tekućinsku kromatografiju visoke učinkovitosti, plinsku kromatografiju i ionsku kromatografiju. [15] Tekućinska kromatografija je najprikladnija metoda za detekciju glifosata. Potreban je postupak derivatizacije, a tekućinska kromatografija obično se koristi u kombinaciji s fluorescentnom i UV/vidljivom detekcijom nakon derivatizacije, a također se koristi s fluorescentnim detektorom. [16] Kromatografija–masena

spektrometrija najčešća je metoda za otkrivanje glifosata u uzorcima iz okoliša zbog svoje veće osjetljivosti; metode se već koriste s tehnikom koja se zove elektrosprejna ionizacija koja radi kao izvor iona. Osjetljivost se može značajno poboljšati, čime se također izbjegava postupak derivatizacije. Masena spektrometrija može kombinirati dva analizatora mase u jednom instrumentu, u kojem prvi filtrira ion prekursora nakon čega slijedi njegova fragmentacija s visokom energijom, a drugi analizator zatim filtrira proizvedene ione generirane fragmentacijom. [17]

Potruga za analizom bez postupaka derivatizacije dovela je do razvoja alternativne metodologije za određivanje ostataka glifosata i aminometilfosfonske kiseline. Pomoću brze kromatografske analize s osjetljivom detekcijom, s kalibracijskim krivuljama pripremljenim u matrici nakon jednostavne ekstrakcije uzorka i podjela tekućina-tekućina nakon koje slijedi korak taloženja proteina s organskim otapalom kako bi se kompleksnost uzorka svela na najmanju moguću mjeru. Masena spektrometrija ne treba postupak derivatizacije, ali je za nju potrebna instrumentacija koja je iznimno zahtjevna. [18]

Skupina autora objavila je znanstveni rad na temu kvantifikacije glifozata pomoću konfokalne laserske skenirajuće mikroskopije (confocal laser scanning microscopy, CLSM) i jeftine UV fotometrijske analize. [19] Nažalost, ova studija nije istražila moguće križne reakcije s analozima glifosata i mogućim utjecajima iz okoliša. Razvijen je imunosenzor korištenjem obilježenih antitijelakojia su specifično prepoznala glifosat. [19] Fluorescentna svojstva ovog imunosenzora omogućila su vizualizaciju distribucije glifosata u biljnim tkivima. Iako je tehnika jednostavna, precizna, jeftina, ekološki prihvatljiva, zahtijeva minimalne količine uzoraka i reagensa i lako primjenjiva, ona ima vrlo nisku osjetljivost i teško je primjenjiva na uzorcima tla. [19]

Većina spektrofotometrijskih metoda zahtijeva obojene reagense i kromoforne skupine. [20] Kako bi se prevladala ova poteškoća, razvijena je jednostavna i brza metoda transformacijom amino skupine glifosata u derivat ditiokarbamata. Indirektna kolorimetrijska metoda određivanja glifosata razvijena je nakon njegove oksidacije s vodikovim peroksidom u ortofosfat. Iako je kompleks ovisan o pH i treba korak predkoncentriranja prije mjerenja, može otkriti glifosat u različitim uzorcima. [20]

U svrhu jednostavnog i brzog načina određivanja ostatka glifosata u uzorcima tla, razvijena je oscilopolarografska metoda s jednim pregledom. Ovo je prilagodba stare

metode koja je detektirala glifosat u prirodnoj vodi nitrozacijom, pretvarajući glifosat u N-nitrozo-N-(fosfonometil) glicin nakon derivatizacije s natrijevim nitritom, nakon čega je slijedila detekcija s diferencijalnom pulsnom polarografijom. [18]

Trenutno ne postoji kontinuirano praćenje glifosata. Vlasti Europske unije (EU) provele su 186.852 testova u 2009. godini na uzorcima žitarica na ostatke pesticida, ali takvo je istraživanje provedeno u samo pet zemalja. [18] Od 2010. godine vlasti Europske unije redovito prate količinu glifosata u žitaricama, dok je testiranje ostataka glifosata u uvezenoj genetski modificiranoj soji (najvećih proizvođača u svijetu je Brazil), još uvijek izazov. Čak i u Europskoj Uniji, samo mali broj ispitnih laboratorija može otkriti ovu kemikaliju. Posljedica ovog nedostatka informacija znači veće poteškoće u otkrivanju koliko su ljudi svakodnevno bili izloženi glifosatu i način kako bi vlade trebale zaštititi zdravlje ljudi i okoliša od njegovih štetnih učinaka. [18]

5. UTJECAJ NA OKOLIŠ

Podzemne vode, površinske vode (potoci, jezera, rijeke), morski sedimenti i morska voda kontaminirani su glifosatom i njegovim derivatima, koji se također mogu prenijeti česticama u zrak i tlo. [21] Budući da se glifosat uvelike koristi u poljoprivrednoj industriji, literatura o njegovoj postojanosti u velikoj je mjeri usmjerena na razgradnju u tlu. Prosječno vrijeme poluraspada glifosata u prirodnim slatkim vodama je >60 dana, a najvažniji put razgradnje posreduju bakterije. Sve je više dokaza o prenošenju glifosata izvan mjesta u vodene ekosustave, ali nisu objavljene informacije o postojanosti glifosata u morskoj vodi. [21]

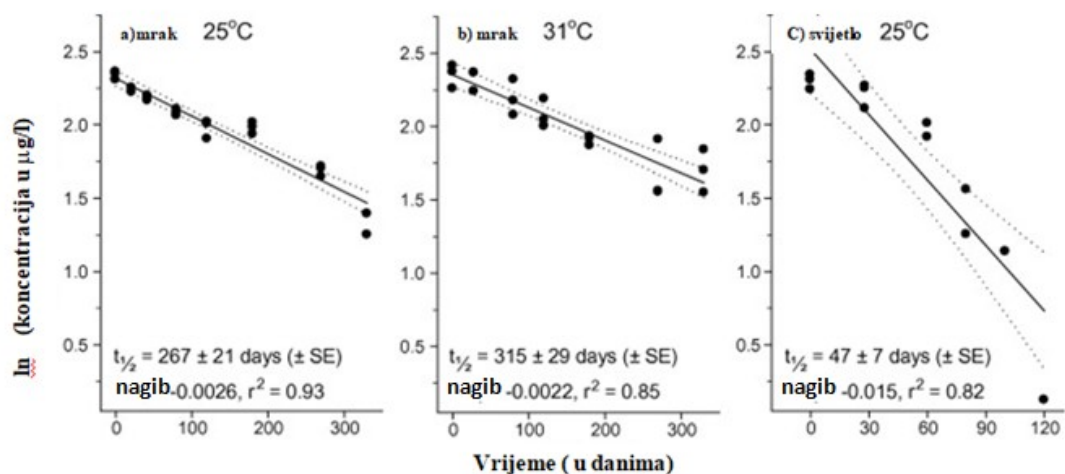
5.1. Glifosat u morskoj vodi

Niz eksperimenata razgradnje glifosata provedena su u prirodnoj morskoj vodi koja je sadržavala nativnu bakterijsku zajednicu i bez dodavanja hranjivih tvari ili umjetnog inokuluma kako bi se najbolje oponašali ekološki uvjeti. Ispitivanja su provedena prema tri scenarija: [21]

1. 25°C u mraku što odgovara srednjoj godišnjoj temperaturi morske vode
2. 25 °C u uvjetima slabog osvjetljenja
3. 31 °C u mraku, što je najviša ljetna temperatura za priobalna područja središnjih sjevernih regija.

Detekcija glifosata i/ili njegovog metabolita u danom uzorku potvrđena je retencijskim vremenom i usporedbom omjera intenziteta prijelaza između uzorka i odgovarajućeg standarda koncentracije iz istog ciklusa. Uzorci su prijavljeni kao pozitivni ako su dva prijelaza bila prisutna, vrijeme zadržavanja je bilo unutar 0,15 min od standarda, a relativni intenzitet potvrdnog prijelaza bio je unutar 20% od očekivane vrijednosti. [21] Razine pH i otopljenog kisika morske vode u tikvicama bile su slične između kontrola, tretmana i svježe prikupljene prirodne morske vode na kraju eksperimenta od 330 dana. [21] Morska voda u bocama sadržavala je identično obilje bakterija na kraju eksperimenta u usporedbi s prirodnom morskom vodom i u skladu je s očekivanim rasponom za morsku vodu. Visoke gustoće bakterija izmjerene na kraju eksperimenta u svakom od tretmana pokazuju da prisutnost 10 µg glifosata nije smanjila populaciju

mikroba. Glifosat se najbrže razgradio u uvjetima slabog osvjetljenja na 25°C, pri čemu nije otkriven do 180. dana, a najsporije u mraku na 31°C gdje je 52% ostalo do 330. dana. Glavni metabolit biorazgradnje glifosata je aminometilfosfonska kiselina i ona je otkrivena u bocama u svakom od ispitivanja. [21] U mraku na 25°C aminometilfosfonska kiselina je porasla tijekom trajanja eksperimenta; približno 15% početne koncentracije. Slični rezultati dobiveni su za stvaranje kiseline na 31°C u mraku. Pod uvjetima slabog osvjetljenja, kiselina je otkrivena tek 28. dana. [21] Biorazgradnja je primarni put za gubitak glifosata i otkrivanje kiseline u svakom od ispitivanja potvrđuje da je razgradnja glifosata u bocama posredovana bakterijama iz izvornih mikrobnih zajednica. [22] Iako se glifosat također može izgubiti zbog hidrolize i fotodegradacije ti se putovi smatraju manje važnima. [21] Brža razgradnja glifosata u uvjetima slabog osvjetljenja (relevantno za razine u blizini obale u kišnoj sezoni) vjerojatno je bila posljedica razlika u populacijama mikrobnih zajednica. Razlike u mikrobnim zajednicama također mogu biti razlog za nešto bržu razgradnju glifosata u mraku na 25°C u usporedbi s 31°C. Ovi rezultati pokazuju da će dostupno svjetlo utjecati na postojanost glifosata, a vrlo niske razine svjetla koje se očekuju tijekom kišnih sezona mogu usporiti razgradnju. [21] Vrijeme poluraspada ($T_{1/2}$) za glifosat izračunati su iscrtavanjem prirodnih logaritama koncentracija u odnosu na vrijeme. [23] Vrijeme poluraspada ($T_{1/2}$) za glifosat od 47 dana u uvjetima slabog osvjetljenja bio je sličan izvješćima za slatku vodu. Međutim, postojanost u mraku na 25°C i 31°C (267 i 315 dana) bila je daleko najduža zabilježena (Slika 4). [21]



Slika 4: Grafovi vremena poluraspada glifosata u vodi pod različitim uvjetima

Ovo ispitivanje pokazuje da je glifosat umjereno postojan u morskom okolišu u uvjetima slabog osvjetljenja i vrlo je postojan u mraku, uz manji utjecaj temperature između 25°C i 31°C. Iako ovi simulacijski testovi oponašaju prirodne uvjete bolje od mnogih alternativnih "standardnih" testova, potreban je daljnji rad kako bi se razumjela postojanost i sudbina glifosata u morskom okolišu. Na primjer, glifosat se snažno veže za organsku tvar i stoga se smatra da ima nizak potencijal za prijenos izvan lokacije. [24] Međutim, ovo snažno vezanje omogućuje prijenos na velike udaljenosti i postojanost u okolišu jer vezanje može pomoći u zaštiti glifosata od razgradnje. Nadalje, ogromne količine sedimenata potencijalno kontaminiranih glifosatom i drugim pesticidima, transportiraju se tijekom monsunskih poplava. [24] Glifosat se općenito ne uzima u obzir u većini programa praćenja mora unatoč tome što je jedan od najčešće korištenih herbicida globalno. Također je objavljeno da su površinski aktivne tvari i sredstva za vlaženje u komercijalnim formulacijama glifosata sama po sebi toksičnija ili povećavaju bioraspodivnost i toksičnost glifosata prema neciljanim vrstama. [25] Moguće je da na postojanost glifosata može utjecati toksičnost aktivnih tvari u formulaciji ukoliko one utječu na populacije mikroba ili mijenjaju raspodjelu herbicida između vode i čestica. Međutim, relevantnost ispitivanja postojanosti u prisutnosti površinski aktivnih tvari u formulaciji je nepoznata jer nedostaju podaci o istodobnoj pojavi s glifosatom na terenu. [21] Duga postojanost glifosata u ovim eksperimentima s bocama ukazuje na to da je vjerojatna mala degradacija tijekom poplava koje mogu isporučiti otopljeni i sedimentno vezani herbicid. Stoga je potreban daljnji rad na poboljšanju praćenja i utvrđivanju sudbine glifosata za procjene rizika kvalitete vode u morskim ekosustavima. [21]

5.2. Glifosat u slatkovodnim ekosustavima

Herbicidi mogu dospjeti u vodena tijela putem otjecanja s poljoprivrednih površina i procesa ispiranja, kao i izravnom primjenom za kontrolu štetnih vodenih korova. Jednom kada uđu u vodene ekosustave, herbicidi mogu smanjiti kvalitetu okoliša i utjecati na bitno funkcioniranje ekosustava smanjenjem raznolikosti vrsta i struktura zajednice, modificiranjem prehrambenih lanaca, promjenom obrazaca protoka energije i

kruženja hranjivih tvari te mijenjanjem stabilnosti i otpornosti ekosustava. Adsorpcija glifosata na čestice tla određena je kemijskim i fizičkim karakteristikama tla, koje zauzvrat utječu na mogućnost neciljanog kretanja herbicida kroz otjecanje vode ili podzemni tok. [26] Veće stope kopnene upotrebe i veće strujanje areosola zbog vremenskih uvjeta, moglo bi izazvati povećana kretanja formulacija glifosata izvan cilja u vodenim ekosustavima. Osobito su ti utjecaji važni u jezercima, kratkotrajnim potocima i nasipima kanala za navodnjavanje zbog njihovog malog volumena vode i većeg perimetra i omjera površina/volumen. Neki herbicidi na bazi glifosata posebno su formulirani za upotrebu kao vodeni herbicidi, te su se intenzivno koristili za suzbijanje štetnih vodenih korova i cvjetanja algi. [26] U tu svrhu, herbicidi na bazi glifosata izravno se primjenjuju u vodenim ekosustavima i može se očekivati da će njihovi ostaci biti veći od onih koji proizlaze iz poljoprivredne i druge nevodene uporabe. [26] Nadalje, glifosat se može premjestiti na znatne udaljenosti u vodama kanala ili potoka zahvaćajući neželjena područja. U prirodnim vodama glifosat se brzo raspršuje (vrijeme poluživota < 4 dana) uklanjajući se iz vode zbog adsorpcije na suspendirane čestice nakon čega slijedi taloženje i/ili biorazgradnja. Međutim, dulji poluživot zabilježen je u tvrdim vodama, gdje su se ostaci glifosata mogli izmjeriti 11 dana nakon primjene. [27]

Herbicidi su uglavnom osmišljeni da eliminiraju neželjene kopnene biljke. Stoga se očekuje da će najosjetljivija skupina vodenih neciljanih organizama biti vodene biljke i alge. [26] One igraju ključnu ulogu u funkcioniranju vodenih ekosustava. Vodene biljke pomažu u stabilizaciji sedimenta u jezerima i tekućim vodama, a njihova prisutnost utječe na stopu sedimentacije, brzinu protoka, unos hranjivih tvari i recirkulaciju tvari. Osim toga, pružaju utočište za kukce, rakove i ribe te djeluju kao supstrati za mikroorganizme koji žive na površini, puževe i druge epifite koji pasu. Mikroalge (zajednice fitoplanktona i perifitona) čine osnovu za niz hranidbenih mreža u vodenom okolišu i stoga su ključne za funkcioniranje vodenih ekosustava. [26]

Većina dostupnih podataka o pesticidima koji se odnose na vodene mikroorganizme odnosi se na alge. Daleko manje studija pesticida postoji za vodene bakterije i protozoe (npr. ameboidi, bičaši, trepetljikaši i sporozoe) koje imaju ključnu ulogu u funkcioniranju vodenih okoliša. Vodene bakterije zauzimaju važno mjesto u vodenoj hranidbenoj mreži budući da su glavni akteri u razgradnji mrtvog materijala, a time i u recikliranju hranjivih tvari i ugljika. Iznimno su važni u “jezerskom metabolizmu”, uključeni su u procese mineralizacije i kemijsku transformaciju elemenata između

reduciranih i oksidiranih oblika. [28] Praživotinje su ekološki važne kao ključne karike u prehranbenim lancima. Sveprisutne u vodenom okolišu, protozoe love alge, bakterije i druge organizme, a njih jedu životinje poput mikrobekralješnjaka. [29] Stoga je ekološka uloga protozoa u prijenosu proizvodnje bakterija i algi na uzastopne trofičke razine vrlo važna. S druge strane, neke protozoe su važne kao paraziti i simbionti višestaničnih životinja. Učinci koncentracije samog glifosata na bakterije i protozoe uvelike su varirali i čini se da ukazuju na nisku osjetljivost. Beskralješnjaci se sastoje od velike skupine vodenih vrsta s velikom raznolikošću oblika i veličina, a evoluirali su da koriste različita staništa i resurse (npr. kukci, crvi, puževi, hidroidi, rakovi itd.) i također imaju nisku osjetljivost na sam glifosat, no beskralješnjaci su pokazali veću osjetljivost na komercijalne formulacije glifosata. [29] Ribe su važne za ljudsku populaciju na mnogo načina (npr. ekonomski, rekreacijski, ekološki). Dobro je poznato da riblje populacije imaju izravne i neizravne učinke na funkciju i strukturu ekosustava općenito (npr. dinamika hranjivih tvari i kruženje, sastav zooplanktonske zajednice), a posebno u slatkovodnim ekosustavima gdje su najveći potrošači na nižim trofičkim razinama. Ribe i vodozemci slabo su osjetljivi na sam glifosat, ali poznate su velike razlike u toksičnosti samog glifosata i komercijalnih formulacija. Niže koncentracije uzrokuju učinke na biometriju, metabolizam i enzimske aktivnosti riba. [29]

Ekotoksikološke subletalne krajnje točke temeljene na obilježjima ponašanja (npr. izbjegavanje predatora, hranjenje i kretanje) i druge krajnje točke (npr. rast, reprodukcija i metabolizam) čini se da su dobri pokazatelji učinaka glifosata i daju više uvida u obrasce toksičnosti nego testovi preživljavanja (tj. smrtonosnost). Visoka toksičnost glifosata u algama i vodenim biljkama povezana je s načinom djelovanja ovog spoja (herbicida) koji ometa metabolizam biljaka. S druge strane, mnogo niža toksičnost glifosata primijećena je za druge vodene organizme (tj. bakterije, protozoe, beskralješnjake, ribe i vodozemce). [26]

5.3. Glifosat u tlu

S obzirom na raširenu upotrebu glifosata istraživanje odnosa između glifosata i ekosustava tla je vrlo važno; ima veliki značaj za njegovu valjanu primjenu i procjenu sigurnosti. Iako se herbicidi koji sadrže glifosat ne nanose namjerno direktno u tlo dolazi do onečišćenja glifosatom na području tretiranja herbicidom i oko njega. Do onečišćenja dolazi ili zbog okolnog prskanja herbicida ili zbog otjecanja sa površine tla nakon padalina. Ponašanje glifosata u tlu je složeno i ovisi o mineralizaciji, degradaciji, ispiranju, sastavu tla, njegovim fizikalno – kemijskim svojstvima (pH, količina organskih tvari), biološkim svojstvima (mikrobna zajednica) i vremenu između padalina i primjene pesticida. [30]

Glifosat se raspada relativno velikom brzinom u tlu; vrijeme poluraspada procijenjeno je da je između sedam i šezdeset dana. [31] Relativno brza razgradnja glifosata ima prednost jer ograničava njegovu ulogu u zagađivanju okoliša, posebice tla i vodenih resursa. Međutim, njegova razgradnja mogla bi povećati rizik onečišćenja njegovim metabolitima: aminometilfosfonskom kiselinom (AMPA) i/ili sarkozinom. Glifosat je topiv u vodi, ali se pod određenim uvjetima veže i na čestice tla, osobito u glini. [31] Brojna laboratorijska istraživanja pokazala su da konstanta apsorpcije molekule u tlu varira između 8 i 377dm³/kg. [32] Ova vrijednost koeficijenta ukazuje na visoku adsorpciju u tlu. Adsorpcija glifosata u tlo, a kasnije otpuštanje iz tla, varira ovisno o karakteristikama i sastavu tla (glina, pijesak ili šljunak), temperaturi i vlažnosti tla. Stoga se može brzo isprati iz pjeskovitih tala ili trajati više od godinu dana u tlima s visokim sadržajem gline. [31] Čak i kada je vezan za čestice tla, može se kasnije otopiti natrag u vodu tla, na primjer, u prisutnosti fosfata. [33] Glifosat također može tvoriti komplekse s metalnim ionima, potencijalno utječući na dostupnost hranjivih tvari u tlu. Mehanizam sorpcije glifosata u tlo sličan je onom kod fosfatnih gnojiva, čija prisutnost može smanjiti sorpciju glifosata. [34]

Glifosat se u usporedbi s većinom drugih pesticida snažno apsorbira u tlo i očekuje se da će njegovi topivi ostaci biti slabo pokretljivi u vodi iz slobodnih pora tla. Mobilnost glifosata u tlu vrlo je niska jer kao jaki kelatni agens preko karboksilnih, fosfonatnih i amino skupina stvara komplekse koji imobiliziraju mineralne mikroelemente tla (kalcij, željezo, magnezij, mangan, nikal, cink) čineći ih nedostupnima biljkama. Slično glifosatu, aminometilfosfonska kiselina se nakuplja u tlu i adsorbira u tlima s visokim

stupnjem mineralizacije. [35] Tamo gdje se pokaže jaka sorpcija, može se očekivati nakupljanje glifosata u tlima. Interakcija pesticida i tla i proces difuzije dovode do stvaranja ostataka koji se ne mogu ekstrahirati te ostaju zarobljeni u područjima koja nisu dostupna vodi koja teče kroz tlo. [36] Kontaminacija okoliša stoga se smatra relativno ograničenom. Ipak, ova adsorpcija nije trajna jer se glifosat može naći i u nižim slojevima tla. Mnoga istraživanja upućuju na mogućnost spore remobilizacije ovih ostataka, što bi moglo dugoročno objasniti nisku razinu onečišćenja podzemnih voda nekim pesticidima. Glifosat ima potencijal zagađivanja površinskih voda kroz eroziju, jer se adsorbira na čestice tla suspendirane u otjecanju. Kiša može izazvati gubitak otopljenog glifosata u tlima podložnim transportu. [36]

Nedavno je objavljena prva velika procjena distribucije glifosata i aminometilfosfonske kiseline (AMPA) u tlima iz poljoprivrednih površinskih slojeva Europske unije, gdje su glifosat i njegov metabolit AMPA ispitani u 317 poljoprivrednih površinskih slojeva tla u EU; 21% testiranog gornjeg sloja tla u EU sadržavalo je glifosat, a 42% AMPA. [32] Oba su spoja bila prisutna na višim frekvencijama u tlima na sjeveru, dok su istočna i južna područja općenito imala najviše tla bez glifosata i AMPA-e. Osim toga, primijećena su neka kontaminirana tla u područjima vrlo osjetljivim na eroziju vodom i vjetrom. Stoga su hitno potrebne granične vrijednosti rezidua u tlu kako bi se definirali potencijalni rizici za zdravlje tla i učinci izvan lokacije povezani s erozijom vjetrom i vodom. [32]

5.4. Ostaci glifosata u atmosferi

Onečišćenje okoliša potaknuto uporabom sredstava za zaštitu bilja jedan je od najozbiljnijih problema s kojima se svijet suočava zbog njihove potencijalne toksičnosti, visoke postojanosti i spore razgradnje. [37] Sudbinu pesticida u okolišu karakterizira niz složenih procesa koji se odvijaju u različitim dijelovima okoliša, poput zraka, tla i vode. Produljena uporaba pesticida koji sadrže postojeće aktivne sastojke može dovesti do povišenih koncentracija zbog nakupljanja u okolišu i dugotrajne izloženosti neciljanim organizmima. [37] Posljednjih desetljeća, postoji sve veća globalna zabrinutost zbog utjecaja na ljudsko zdravlje koji se pripisuju zagađenju okoliša, a posebno onečišćenju zraka. Tijekom primjene, značajan segment primijenjenih pesticida u rasponu od 15 do

40% raspršuje se u atmosferi i može putovati atmosferskim prijenosom na velike udaljenosti. [38] Stoga se atmosfera smatra važnim vektorom širenja na lokalnoj, regionalnoj i globalnoj razini. U međunarodnoj literaturi je objavljeno da je kontaminacija zraka pesticidima primijećena i u urbanim i u ruralnim područjima s razinama koncentracije u rasponu od nekoliko pikograma do nekoliko nanograma po kubnom metru. [39] Pesticidi ulaze u atmosferu, a njihovi ostaci mogu se odmaknuti od mjesta primjene što dovodi do slučajnog izlaganja ljudi, životinja i biljaka, blizu ili dalje od tretiranih mjesta. Dobro je poznato da se izloženost i procjena učinka pesticida ne bi trebala ograničiti na ciljno područje i njegovu blisku zonu jer to ne pokriva na odgovarajući način moguće opasnosti povezane s njihovom uporabom. Najčešći putovi ulaska pesticida u atmosferu mogli bi biti prskanje naokolo tijekom njihove primjene, isparavanje iz tla, površinskih voda ili lišća usjeva, kao i erozija vjetrom taloženih ostataka. [40] U atmosferi se pesticidi raspoređuju između čestica i parnih faza na temelju tlaka njihove pare, temperature okoline i koncentracije lebdećih čestica. Uzimajući u obzir nisku hlapljivost većine najčešće korištenih pesticida; moglo bi se smatrati da se često apsorbiraju na površini atmosferskih čestica. Na taj način mogu podvrgnuti procesima transformacije koji rezultiraju stvaranjem sekundarnih metabolita koji mogu biti još opasniji od oslobođenih matičnih spojeva. [40]

Prvo izvješće o atmosferskim koncentracijama glifosata i AMPA-e objavljeno je 1991. kako bi se predstavili rezultati studije koja je provedena 1988. u sjeveroistočnoj Finskoj za mjerenje izloženosti radnika glifosatu kada su koristili raspršivače. U toj studiji glifosat je određen iz zone disanja i iz uzoraka urina. Na temelju rezultata ove studije i na kraju prskanja, utvrđeno je da dva uzorka zraka imaju mjerljive razine glifosata. [41] Godine 2002. ispitani su uzorci atmosfere na tri različita mjesta u istočnoj središnjoj Alberti. Za potrebe istraživanja prikupljani su uzorci zraka prije nanošenja glifosata i nakon njegovog nanošenja te tijekom 24 sata u pravilnim intervalima. Glifosat nije otkriven ni u jednom od sakupljenih uzoraka zraka u zabrinjavajućim količinama. [42] Nepostojanje glifosata u poliuretanskoj pjenu ukazuje na to da se glifosat ne ispušta u obliku pare u atmosferu, već ga prenose čestice. Godine 2004. glifosat je ispitan u 59 atmosferskih uzoraka u regiji Hauts-de-France u Francuskoj, s pojavom otkrivanja od 14%. [43] Tijekom godina 2015. – 2016. glifosat i AMPA istraženi su u 142 uzorka zraka tijekom dvogodišnje terenske kampanje u Francuskoj. Uzorci su uzeti s nepoljoprivrednih i poljoprivrednih površina; atmosferske koncentracije glifosata

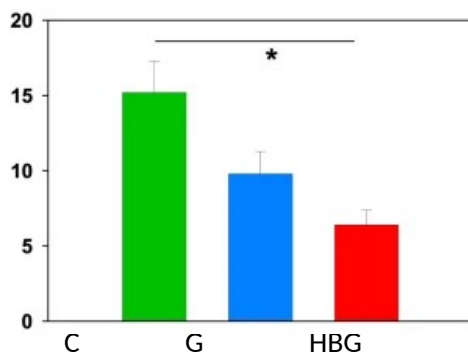
otkrivene su s ukupnom učestalošću od 7%, dok AMPA nije otkrivena ni u jednom uzorku. [43] Procjenjuje se da bi se 97% glifosata koji postoji u atmosferi moglo ukloniti tjednom količinom oborina većom od 30mm. Maksimalne koncentracije glifosata u atmosferskim uzorcima odgovaraju vremenu njegove primjene. Zbog ograničenog broja monitoring studija za praćenje pesticida, a posebno glifosata u zraku, teško je procijeniti njegovu pravu štetnost. [44]

5.5. Utjecaj glifosata na rast usjeva

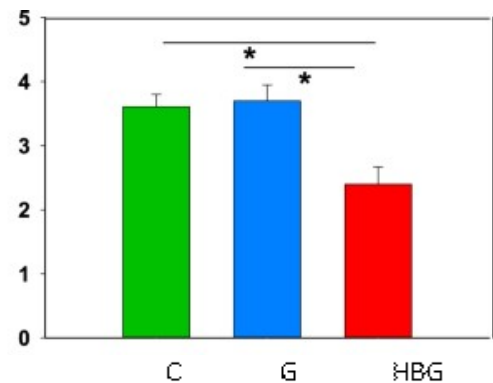
U poljoprivrednim poljima, glavne prepreke nicanju i uspostavljanju sadnica su fizičke opasnosti (npr. isušivanje, nametnici sjemena i biljojedi). Za razliku od prirodnih okruženja, na poljima usjeva poljoprivrednici kontroliraju abiotičke i biotičke uvjete kako bi osigurali optimalno okruženje uz minimalne ekonomske troškove i radni doprinos. Dostupnost hranjivih tvari u agronomskim poljima obično se optimizira za odabranu vrstu ili kultivar usjeva, a kompeticija među jedinkama usjeva sprječava se sjetvom sjemena u željenoj količini. Nadalje, kompeticijom između usjeva i korova upravlja se obradom tla ili tretiranjem herbicidima. [45]

Herbicidi na bazi glifosata su najjeftiniji i najučinkovitiji herbicidi, a odigrali su središnju ulogu u razvoju poljoprivrednih praksi tijekom posljednjih desetljeća. Većina polja se tretira glifosatom ili prije sjetve u proljeće ili nakon žetve u jesen. Štoviše, usjevi s minimalnom obradom i bez obrade tla, gdje se sjeme sije ispod vegetacije tretirane glifosatom, povećali su upotrebu glifosata. [46] U zemljama u kojima se uzgajaju genetski modificirani usjevi, poput kukuruza, soje i uljane repice, važna je njihova otpornost na glifosat kako bi bilo moguće prskanje kultiviranih polja herbicidima za suzbijanje korova tijekom sezone rasta.[45] Kako bi se posebno proučio uspjeh klijanja i rano uspostavljanje sadnica, odvajajući učinke glifosata od učinaka u herbicida na bazi glifosata, proveden je staklenički eksperiment u istraživačkom stakleniku Botaničkog vrta Sveučilišta Turku Ruissalo u razdoblju od srpnja do rujna 2016. godine. Zob, repa i krumpir zasijani su ili posađeni u kontrolno tlo (C), komercijalno tlo tretirano herbicidom na bazi glifosata (HBG) ili tlo tretirano čistim glifosatom (G). Sjeme je posijano nakon dvotjednog sigurnosnog perioda od tretiranja tla glifosatom. Biomasa je prikupljena četiri tjedna nakon sjetve sjemena. Brojke su

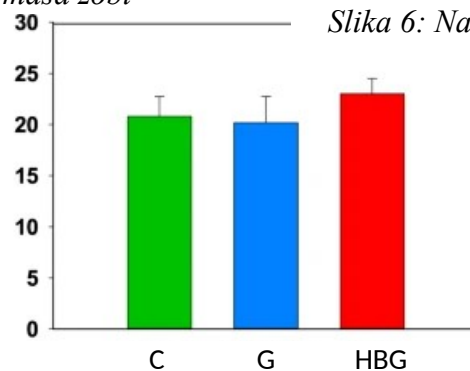
nacrtnane pomoću neobrađenih podataka iz eksperimenta. Biljke repice iz jedne posude kombinirane su i izvagane zajedno, ali grah, zob i krumpir tretirani su kao pojedinačne biljke. Statistički značajne razlike između tretmana označene su sa * (Slika 5,6 I 7). Konačna biomasa razlikovala se između tretmana, ali je zob u kontroliranom tlu (C) i u tlu tretiranom čistim glifosatom (G) jednako dobra. Biomasa zobi značajno je smanjena u tlu tretiranom herbicidom na bazi glifosata (HBG) u usporedbi sa zobi u druga dva tla (Slika 5). Biomase tretiranih skupina krumpira u stakleničkom pokusu bile su različite pri žetvi, ali samo su se tretmani C i HBG međusobno razlikovali u usporedbama po parovima (Slika 7). Krumpir koji raste u C tlu imao je duže klice u vrijeme prvog mjerenja (5 dana nakon sadnje). Visina biljaka u tlima C i HBG bila je različita 20. dana. Međutim, na kraju eksperimenta (27. dan), biomasa izdanaka nije bila statistički različita između biljaka uzgojenih u tlima C, G i HBG (Slika 6). [45]



Slika 5: Nadzemna biomasa zobi



Slika 6: Nadzemna biomasa repice



Slika 7: Nadzemna biomasa krumpira

5.6. Utjecaj glifosata na čovjeka

Od komercijalnog uvođenja glifosata kao herbicida, njegovi učinci na zdravlje intenzivno su proučavani s općim zaključkom da je siguran za ljude. [47] Međutim, nedavno objavljene studije pokazuju da je profesionalna izloženost ljudi herbicidu povezana s povećanim rizikom od raka. [48] Također tijekom proizvodnje herbicida, ljudi mogu doći u dermalni i/ili inhalacijski kontakt s njim. Mjerena je potencijalna toksičnost 9 formulacija na bazi glifosata, kao i tehničkog glifosata i polietoksiliranog lojamina POE-15 (glavno korišteno pomoćno sredstvo koje se koristi u formulacijama na bazi glifosata) za ljudske stanice, uključujući jetrene, embrionalne i placentalne stanične linije, nakon 24 sata izlaganja. [48] Mjerene su mitohondrijske aktivnosti, degradacija membrane. Sve formulacije su bile toksičnije od glifosata, ali se pokazalo da je POE-15 najotrovniji za ljudske stanice. [48] Glifosat je toksičan za ljude budući da se ostaci nalaze u hrani, uključujući šećer, kukuruz, soju i pšenicu. Poremećaj aktivnosti enzima citokroma P450 glifosatom je zanemarena komponenta njegove toksičnosti za sisavce. Glifosat interferira s enzimima citokroma P450i ometa biosintezu aromatičnih aminokiselina kod crijevnih bakterija, te djeluje i na oštećenje transporta sulfata u serumu. [48] Jedna od mnogih ključnih funkcija enzima je detoksikacija ksenobiotika. [49] Stoga, ometanjem aktivnosti enzima, glifosat pojačava štetne učinke drugih kemijskih ostataka iz hrane i toksina iz okoliša. Iako je utjecaj suptilan i manifestira se polagano tijekom vremena, upala glifosatom oštećuje stanične sustave u cijelom tijelu što može dovesti do bolesti i stanja kao što su gastrointestinalni poremećaji, pretilost, dijabetes, bolesti srca, depresija, autizam, neplodnost, rak i Alzheimerova bolest. Glifosat je pravi primjer poremećaja homeostaze toksinima iz okoliša. [4]

5.7. Utjecaj glifosata na životinje

Studije na životinjama pokazale su raznolik raspon štetnih učinaka herbicida na bazi glifosata. Na primjer, utvrđeno je da je kod životinja glifosat endokrini disruptor, te da ima sposobnost induciranja reprodukcije toksičnost u muškom reproduktivnom sustavu izložene životinje, na načinda stvara oksidativni stres u gonadama štakora izloženih glifosatu. [50] Ovo poprma značaj i zabrinutost za javno zdravlje s obzirom na sve veću upotrebu i prisutnost njegovih ostataka u hrani i pitkoj vodi, čime se povećavaju mogući putevi izloženosti kod ljudi. [51]

Pojava glifosata kod populacija divljih životinja problem su ekologa već desetljećima. To je dovelo do povećanog interesa za proučavanje izloženosti divljih životinja zagađivačima iz okoliša, a time i toksikologiju divljih životinja. Rastuća brojka toksikoloških studija divljih životinja koja ispituju različite vrste divljih životinja pokazuje da je izloženost zagađivačima okoliša tijekom godina uzrok sve većeg nestanka određenih vrsta. Takva prijetnja globalnoj bioraznolikosti obično počinje razvojem abnormalnosti u kontaminiranim organizmima. To može uključivati poremećaj genetskog materijala, integriteta stanica i velike, ali suptilne urođene mane kod pojedinih vrsta. [4]

Studije na štakorima sugerirale su da se dišni i jetreni sustavi, kao i reproduktivne funkcije, uključujući proizvodnju sperme ili libido, pa čak i razvoj fetusa, mogu promijeniti izlaganjem glifosatu. To se može pripisati činjenici da ksenobiotici u vodenom ekosustavu mogu dovesti do endokrinog poremećaja na reproduktivnoj razini i točnije testikularnoj razini kod mladih kao i odraslih sisavaca. [4] Na primjer, različiti oblici disgeneze testisa (abnormalni razvoj i rast testisa) povezani su s ksenobioticima u vodenim ekosustavima. To uključuje smanjenje količine i kvalitete sperme, povećanje kongenitalnih malformacija kao što su kriptorhizam (nedostatak jednog ili oba testisa u skrotumu) i hipospadija (abnormalno smješten urinarni kanal), te zabrinjavajuće povećanje incidencije raka testisa. Izloženost glifosatu kod divljih životinja i ljudi pokazuje štetne učinke koji proizlaze iz genotoksičnosti, citotoksičnosti i reproduktivne toksičnosti. [4]

Kada glifosat uđe u površinske vode, dolazi u interakciju s vodenim vrstama. [52] Proučavani su učinci herbicida na bazi glifosata na riblje embrije, te je dokazano da glifosat ima potencijal proizvesti morfološke promjene u ribljim embrijima čak i pri niskim i koncentracijama. [52] Studije učinka herbicida na bazi glifosata prema drugim vodenim vrstama pokazuju toksične učinke na različite vrste rakova, kalifornijske pastrve, zebrice, daždevnjake, punoglavce, žabe i pikoplanktone. Dodatno, osim što izazivaju oksidativni stres u mozgu, herbicidi mijenjaju ponašanje riba (Tablica 3). [53]

Pčele su ključne za oprašivanje biljaka. Izloženost pčela glifosatu može poremetiti njihovu korisnu crijevnu mikrobiotu potencijalno utječući na zdravlje pčela i njihovu učinkovitost kao oprašivača. [54] Literature navode da za većinu pčela crijeva mikrobiota sadrži enzim koji je oštećen prisutnošću glifosata. Otkriveno je da

nesmrtonosne doze glifosata utječu na navigaciju medonosnih pčela što dovodi do potencijalno dugotrajnih negativnih posljedica za produktivnost kolonije. [51] Osim direktnog utjecaja, glifosat može uništiti izvor prehrane za životinje kao što je primjer kod leptira monarha, to su leptiri poznati po njihovim sezonskim migracijama, kada putuju i do 4800 kilometara. Oni su oprašivači mnogih vrsta poljskog cvijeća. Njihova populacija naglo se smanjuje jer se njihov primarni izvor hrane, mlječika, uništava masivnim prskanjem herbicidima na bazi glifosata preko krajolika. (Tablica 3). [55]

Tablica 3:Herbicidi na bazi glifosata: Učinci na glodavce, kuniće, vodene vrste, korisne insekte i neciljane vrste,

i tla

A. Glodavci i zečevi	Toksični učinak
Zečja spema	Toksični učinci
Maternica štakora	Ometa razvoj matermice
Mozak štakora	Toksični učinci
Endokrini sustav štakora	Nepovoljni učinak na razvoj i funkciju sustava
Ponašanje glodavaca	Neurološki učinci na glodavce
Razmnožavanje glodavaca	Reproduktivna toksičnost
Gravidna ženka glodavca	Epigenetske transgeneracijske patologije
Mliječne žlijezde glodavca	Mijenja razvoj mliječne žlijezde
Crijevni mikrobiom glodavca	Povećanje homosisteina; rizik od kardiovaskularnih bolesti
Crijeva i crijevni mikrobiom štakora	Izaziva upalne reakcije kod tankog crijeva i mijenja crijevni mikrobiom
Jajne stanice miševa	Izaziva oštećenje oocita miševa
Miševi potomci	Izaziva poremećaj metabolizma lipida u potomstvu
Perinatalno izloženi miševi	Smanjen broj spermija; učinci na endokrini sustav
B.Tlo	Utjecaj
Zdravlje tla	Degradirano
Populacija mikroba	Smanjeni rast i aktivnost biote tla naročito nitrificirajućih bakterija
Gliste	Umanjuje se vitalnost glisti i povećava pH tla

Pseudomonas u tlu	Štetni učinci na vrste Pseudomonas
C.Korisni insekti i neciljane vrste	Utjecaj
Pčele	Oštećena crijevna mikrobiota; Navigacija poremećena; Pad reprodukcije
Monarh leptir	Uništavanje zaliha hrane
C.Xanthus leptir	Štetni učinci na rast i razvoj
Japanska prepelica	štetni učinak na perje
Biljojedi koji se hrane neciljanim usjevima	Utjecaj na sastav mikrobiote
Gmazovi	Slabljenje imunoloških funkcija
Žabe	Mutageni i smrtonosni učinci
Embriji žabe	Teratogeni učinci i inhibicija rasta
D.Vodene vrste	Utjecaj
Ribe	Utječe na ponašanje riba, izaziva oksidativni stres na mozak
Embriji <i>Odontesthes humensis</i>	Morfološke promjene
Riječni rakovi	Poremećaj homeostaze; promjena biokemijske i imunološke funkcije
Kalifornijska pastrva	Štetni učinci na stanice jetre
Zebrica	Poremećen razvoj embrija i energetski metabolizam; oksidativni stres, kardiovaskularna toksičnost
Morski rakovi	Neravnoteže u muškoj reproduktivnoj funkciji; Poremećaj rasta jajnika
Daždvenjak	Utjecaj na prirodno ponašanje
Punoglavci	Smrtonosni učinci; utjecaj na pokretljivost punoglavaca
Pikoplankton	Strukturne promjene u pikoplanktonu; smanjenje populacije

6. ALTERNATIVA ZA GLIFOSAT

Jasno je da kritički osvrt na herbicide kao što je glifosat nije jednostavan, pogotovo kad se u obzir uzimaju značajne razlike ponašanja herbicida u različitim geografskim, ekološkim i klimatskim uvjetima. Budući da se glifosat koristi u cijelom svijetu, primjena se kreće od vrlo vrućih ili tropskih klima do vrlo hladnih i ledenih. Stoga se ishodi ne mogu generalizirati. Uslijed čega potraga za alternativama ne može biti iscrpna. [56] Alternativne agronomske tehnike se lakše primjenjuju u ograničenim poljoprivrednim okruženjima, a ne u iznimno velikim prostorima (i zbog tehničkih poteškoća i zbog troškova). Trebat će mnogo godina da se postignu učinkovite mjere navelikim poljima. Međutim, dobro je napraviti kritičku analizu i pokušati donijeti strateške odluke kojima je cilj očuvanja zdravlja ljudi. [56] Visoka potrošnja glifosata povezana je s relativno niskom cijenom proizvoda u usporedbi sa drugim herbicidima na tržištu te zbog njegove visoke učinkovitosti protiv svih vrsta korova. Međutim, zbog zabrinutosti oko njegovog štetnog utjecaja, prikladno je razmotriti različite alternative koji postoje za njegovu upotrebu. Da bi mogli zamjeniti glifosat sa novom, manje štetnom varijantom kemijskog spoja, potrebno je promijeniti vrstu poljoprivrede i uvesti nove poljoprivredne tehnike, te bolje upravljati neželjenim biljem. [56] Postoje različita prirodna rješenja suzbijanja korova koja se mogu koristiti za kućnu upotrebu ili za održavanje cesta, kao što su: [57]

- Preventivne mjere: redovito čistite vrt i izbjegavajte nakupljanje finog materijala, ograničite područja na kojima ima više korova uklanjanjem preostalog materijala i prljavštine u vegetaciji i prekriti prazne pukotine ili mikroprostore u kojima bi sitni materijal mogao potencijalno akumulirati.
- Obrada tla kako bi se uklonili korovi i spriječio njihov ponovni rast: ova praksa provodi se plijevljenjem, odnosno uklanjanjem korova obradom tla i rezanjem zelene površine.
- Pokrivenost tla: tlo se pokrije plahtama, korom ili slamom kako bi se spriječilo dopiranje svjetlosti, koja je temeljna komponenta za rast biljaka. [57]
- Korištenje prirodnih tvari poput kuhinjske soli, razrijeđenog octa (oko 10%) i proizvoda na bazi biljnih ekstrakta. Najčešće alternative u poljoprivredi su piroherbicidi, biološka poljoprivreda, biodinamička poljoprivreda, malčevi (prekrivanje tla biorazgradivim plastičnim pločama ili suhim lišća, korom i štapićima kako bi se usjevi zaštitili od izlaganja suncu i tako izbjegli rast korova), obradi tla (jedina valjana

alternativa, do danas, za zeljaste usjeve), i velike količine vode (koristi se protiv sjemena nižih biljaka).

Neke od ovih alternativa će naspram glifosatu dovesti do neizbježnog povećanja troškova. U nastavku je kratak opis piroherbicida (PH) i biološke poljoprivrede (BA) koje su najzanimljivije praktične primjene. [57]

6.1.Piroherbicid

Piroherbicidi (PH) se definiraju kao tehnika koja koristi vatru za postizanje izravne fizičke kontrole nad eliminacijom korova, gljivičnih bolesti i insekata. Prvi patentirani PH aparat korišten je u SAD-u 1852. [57] U početku su plamenici sadržavali ulje ili benzin, što je rezultiralo visokim operativnim troškovima. Tijekom 40-ih i 50-ih godina, velike količine ukapljenog naftnog plina (LPG) počele su biti dostupne na tržištu, što je dovelo do pada troškova te rezultiralo brzim širenjem PH i povezane opreme. [57] Praksa se temelji na proizvodnji topline, suhe ili mokre, elektromagnetskim valovima, električnom energijom, vodenom parom ili toplotnom energijom (slobodni plamen). Do danas je uporaba izravnog plamena svakako najraširenija metoda. Princip na kojem se temelji praksa vezan je termalni šok. Vrijeme primjene je takvo da ne uključuje karbonizaciju povrća već samo kratko povećanje temperature, što uzrokuje brzo širenje stanične plazme i posljedično uništavanje vanjske membrane unutar biljke. Na taj način dolazi do koagulacije proteina i modificiraju se sustavi kontrole izmjene plinova i hranidbeni mehanizmi biljnih tkiva, čime se biljka više neće moći sama hraniti i iz tog razloga umire unutar 1-3 dana, ovisno o klimatskim uvjetima, vrsti biljke i fazi rasta nakon tretmana. [57] PH ne spaljuje izravno korov, već djeluje u biljnim stanicama putem visokih temperatura. Stoga je potrebno znati vremenski interval i temperature koje se koriste za postizanje maksimalne učinkovitosti. S tim u vezi, u juvenilnom stadiju (20–25 dana od hitnog slučaja) jest moguće raditi s temperaturama od 90–95°C u vremenu od 0,1 s, dok se u pogonima u naprednim stadijima, koristi na temperaturama 110–120°C, 1 s. Odmah nakon tretmana biljka poprimi tipičnu zelenu boju, a zatim nakon nekoliko dana prelazi u žutu, klasičnu boju osušenih biljaka. [57] PH opremom se može upravljati ručno, stoga je prilično jednostavna ili složeniija u kombinaciji s mehanički upravljanim dijelovima. Najjednostavniji alati, koji se koriste za male

površine, nisu glomazni i jednostavni su za korištenje. Mehanička oprema se sastoji od ventilacijskih otvora koji omogućuju bolju kontrolu plamena i elektroničku kontrolnu jedinicu opremljenu magnetskom vezom za upravljanje plamenicima. [26] Što se tiče utjecaja na okoliš, PH se ne smatra opasnim jer se spaljivanjem oslobađa samo ugljikov dioksid i vodena para. Štoviše, plamen, budući da je proziran, ne uključuje ispuštanje dima ili promjena boje površina na kojima se koristi. Što se tiče izravnog utjecaj na tlo i mikrofaunu u njemu, temperature postignute tijekom tretmana su oko 50-60°C, koje se lako postižu čak i prirodnim putem tijekom vruće sezone. Ako se tretman provodi u dužem vremenu od utvrđenog, temperature mogu doseći 70-80°C, što dovodi do sterilizacije tla uz eliminaciju patogenih mikroorganizama. [57] PH je učinkovitiji za jednogodišnje širokolisne biljke nego za trave. Također se više primjenjuje za specifične kulture, kao što su kukuruz i hortikultura, u usjevima drveća, ali iu nepoljoprivrednim područjima (parkovi i javna mjesta, ceste). [57]

6.2. Biološka poljoprivreda

Biološka poljoprivreda (BA) je metoda uzgoja koja se temelji samo na korištenju već prirodnih tvari prisutnih u prirodi, potpuno isključujući sintetičke kemikalije. Glavna karakteristika koja razlikuje BA od konvencionalnih praksi je izvor energije. Organska tvar sadržana u tlu uglavnom se iskorištava kao izvor energije, stvarajući tako poljoprivredni sustav po niskoj cijeni i s malim utjecajem na okoliš, koji ne uvodi nikakvu vrstu vanjskih energija (mehanička, toplinska, kemijska, ekstraktivna itd.). Upotrijebljena organska tvar sastoji se uglavnom od gnojiva, poput komposta ili mješavine zemlje, biljnih ostataka, drva i svega štoje biorazgradivo i ne zagađuje. BA ima zadaću zaštite biološke raznolikosti, prirodne plodnosti zemljišta, kao i uklanjanje svih vrsta zagađenja iz poljoprivrede i mogućnost proizvodnje hrane s visokim nutritivnim vrijednostima. [57] Kako bi se postigli ovi ciljevi, slijede se vrlo specifična pravila, naime: [57]

- izmjenjuju se usjevi koji poboljšavaju plodnost tla i drugi koji osiromašuju tlo, čime se osigurava učinkovitije korištenje resursa
- korištenje pesticida, herbicida, sintetičkih kemikalija i genetski modificiranih organizama je zabranjeno;

- prednost se daje biljkama koje su posebno otporne na bolesti i ekološki prihvatljive za uzgoj;
- farme su organizirane u zatvorenom ciklusu, tako da farme opskrbljuju poljoprivredna gnojiva i poljoprivreda opskrbljuje životinje hranom;
- prakticira se malčiranje, odnosno prekrivanje tla koje ima za cilj zaštitu usjeva od prekomjerne topline i izbjegavanja rasta korova;
- koristi se zelena gnojidba, odnosno sjetva nekih biljaka, npr. djeteline, špinata i dr., koje nekad ukopane poboljšavaju plodnost tla i smanjuju pojavu erozije.

Do danas, usprkos brojnim prednostima organskog uzgoja i odsutnosti utjecaja na okoliš koji proizlazi iz njegove uporabe, kritike su još uvijek brojne i uglavnom imaju za cilj opovrgnuti koncept da su organski proizvodi nužno dobri i nezagađeni proizvodi. Nedostatak organske poljoprivrede su niži prinosi od onih u konvencionalnoj poljoprivredi, što uzrokuje povećanje konvencionalne kultivacije kako bi se nadoknadili gubici i proizvele iste količine proizvoda. [56] Štoviše, uočeno je da je često učinkovitost biološke proizvodnje povezana s upotrebom gnojiva koji proizlaze iz konvencionalne proizvodnje, čineći te dvije prakse usko povezanima i ovisnima. Što se tiče organskih proizvoda, neke neovisne studije su izjavile da nije jednoznačno utvrđeno da je organska hrana bez tragova pesticida, iz tog razloga je financiranja ovog sektora često kritizirano. [57]

7. ZAKONSKI OKVIR

Odobrenje za korištenje glifosata je obnovljeno u Europskoj uniji (EU) 16. prosinca 2017., dok mu odobrenje ističe 15. prosinca 2022. godine, stoga se glifosat može koristiti kao aktivna tvar u sredstvima za zaštitu bilja do 15. prosinca 2022. godine. [57] Glifosat je temeljito procijenjen, pod intenzivnom raspravom zbog zabrinutosti o njegovim učincima na okoliš i zdravlje ljudi, od strane država članica, Europske agencije za kemikalije (ECHA) i Europske agencije za sigurnost hrane (EFSA) posljednjih godina. Važan preduvjet za nadolazeću obnovu glifosata kao sastojka u sredstvima za zaštitu bilja je da glifosat ne bi trebao negativno utjecati na okoliš i zdravlje ljudi i životinja kako je određeno europskom regulativom. [9]

8. ZAKLJUČAK

Glifosat ima snažan kapacitet adsorpcije tla, što ograničava njegovo kretanje u okolišu. Prosječni poluživot glifosata u tlu je dva mjeseca, ali može varirati od tjedna do godina. Glifosat u slatkovodnim ekosustavima ima prosječni poluživot od dva do deset tjedana.

Stopa razgradnje u vodi općenito je sporija nego u većini tla zbog manjeg broja mikroorganizama u vodi nego u tlu. Kada se glifosat podvrgne razgradnji, proizvodi aminometilfosfonsku kiselinu (AMPA) i ugljikov dioksid, a oboje smanjuju pH kada se otope u vodi. Izloženost glifosatu kod divljih životinja i ljudi pokazuje štetne učinke koji proizlaze iz genotoksičnosti, citotoksičnosti i reproduktivne toksičnosti, uslijed čega bi široka uporaba herbicida na bazi glifosata u genetski modificiranim biljkama otpornim na glifosat koje se uzgajaju za hranu i stočnu hranu trebala bi izazvati veliku zabrinutost. Glifozat se teško određuje u uzorcima i zbog toga je potrebno razviti nove analitičke alate za njegovo određivanje u različitim uzorcima. Nužno je što prije pronaći adekvatne zamjene za glifozat i na taj način spriječiti daljnje onečišćenje okoliša i negativan utjecaj na zdravlje za buduće generacije.

LITERATURA

[1] G.M. Dill, R.D. Sammons, P.C.C. Feng, F.Kohn, K. Kretzmer, M. Bleeke, J.L. Honegeer, D. Farmer, D. Wright, E.A. Haupfer. Glyphosate: discovery, applications and properties; Iz: V. K. Nandula. Glyphosate Resistance in Crops and Weeds: History, Development, and Management. 1. izd. New Jersey: John Wiley & Sons:2010;1-35

- [2] Myers JP, Antoniou MN, Blumberg B, Carroll L, Colborn T, Everett LG, et al. Concerns over use of glyphosate-based herbicides and risks associated with exposures: A consensus statement. *Environmental health*.2016;17:15-19
- [3] Castle L, Siehl D, Gorton R, Bertain S, Dvek N i sur. Discovery and directed evolution of a Glyphosate tolerance gene.*Science*.2004;304(5674):1151-4
- [4] Dedেকে GA, Owagboriaye FO, Ademolu KO, Olujimi OO, Aladesida AA.Comparative Assessment on Mechanism Underlying Renal Toxicity of Commercial Formulation of Roundup Herbicide and Glyphosate Alone in Male Albino Rat. *International journal of toxicology*.2018;37(4):285-295.
- [5] European Food Safety Authority.Glyphosate. [citirano 25.kolovoz.2022]
Dostupno na:
<https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/glyphosate#:~:text=Glyphosate%20is%20currently%20approved%20for,authorities%20following%20a%20safety%20evaluation.>
(Pristupljeno 29.8.2022)
- [6] Martins-Gomes C, Silva TL, Andreani T, Silva AM. Glyphosate vs. glyphosate-based herbicides exposure: A review on their toxicity.*Journal of Xenobiotics*; 2022;12:21-40
- [7] Benbrook CM. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally.*Environmental sciences Europe*.2016;28(1):3
- [8] Beckie HJ, Flower KC, Ashworth MB. Farming without Glyphosate?. *Plants*.2020;9(1):96
- [9] Perry ED, Cliberto F, Hennesy DA, Moschini G. Genetically engineered crops and pesticide use in U.S. maize and soybean.*Science Advances*.2016;2(8)
- [10] Beckie HJ, Ashworth MB, Flower KC. Herbicide resistance management: Recent developments and Trends.*Plants*.2019;8(6):161
- [11] Christoffoleti PJ, Galli AJB, Carvalho SJP, Moreira MS, Nicolai M, Foloni LL, et al. Glyphosate Sustainability in South American cropping systems. *Pest management science*. 2008;64(4):422-7

- [12] Wilson RG, Bryan GY, Matthews JL, Weller SC, Johnson WG, Jordan DL, DK Owen, PM Dixon, Shaw DR Benchmark study on glyphosate-resistant cropping systems in the United States. Part 4: Weed management practices and effects on weed populations and soil seedbanks. *Pest Management Science*. 2008;67(7):171-180
- [13] Cerdeira AL, Duke SO. Effects of glyphosate-resistant crop cultivation on soil and water quality. *GM Crops*. 2008;1:16–24.
- [14] Koskinen WC, LJ Marek, Hall KE. Analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water, plant materials and soil. *Pest Mang. Sci*. 2016;72(3):423-32
- [15] Hance RJ. Herbicide usage and soil properties. *Plant and Soil*. 1974;45(1):291-293
- [16] Ding J, Guo H, Liu W, Zhang WW, Wang J. Current progress of the detection of glyphosate in environment samples. *Journal of Science and Applications*. 2015;3(6):88-95
- [17] Delmonico EL, Bertozzi J, Souza N, Olivera CC. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid for assessing the quality tap water using SPE and HPLC. *Acta Scientarium Tech*. 2014;26(3):513-519
- [18] Valle AL, Mello FCC, Alves Balvedi RP, Rodrigues LP, Goulart LR. Glyphosate detection: Methods, needs and challenges. *Environmental Chemistry Letters*. 2018;17(954)
- [19] Lee HU, Shin HY, Lee JY, Song YS, Park CH, Kim SW. Quantitative Detection of Glyphosate by Simultaneous Analysis of UV Spectroscopy and Fluorescence Using DNA-Labeled Gold Nanoparticles. *J. Agric. Food Chem*. 2010;58(23):12096-12100
- [20] Sharma DK, Gupta A, Kashyap R, Kumar N. Spectrophotometric method for the determination of Glyphosate in relation to its environmental and toxicological analysis. *ARCH. ENVIRON. SCI*. 2012;6:42-49
- [21] Mercurio P, Flores F, Mueller JF, Carter S, Negri AP. Glyphosate persistence in seawater. *Jurnal Penelitian Pendidikan IPA*. 2014;85(2):385-390
- [22] Bonnet JL, Bonnemoy F, Dusse M, Bohatier J. Assessment of the potential toxicity of herbicides and their degradation products to nontarget cells using two microorganisms, the bacteria *Vibrio fischeri* and the ciliate *Tetrahymena pyriformis*. *Environ. Toxicol*. 2007;22:78-91

- [23] Beulke S, Brown CD. Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modelling. *Biol. Fert. Soils*. 2001;33:558-564
- [24] Solomon K, Thompson D. Ecological risk assessment for aquatic organisms from over-water uses of glyphosate. *J. Toxicol. Environ. Health*. 2003;6:289-324
- [25] Perez GL, Vera MS, Miranda LA. Effect of herbicide glyphosate and glyphosate-based formulations on aquatic ecosystems. *Synth. Control Weeds*. 2012:334-368
- [26] Perez GL, Solange Vera M, Andres Miranda L. Effects of herbicide glyphosate and glyphosate-based formations on aquatic ecosystem. *Herbicides and Environment*. 2011:343-368
- [27] Perez GL, Torremorell A, Mugni H, Rodriguez P, Vera MS, Nascimento M i sur. Effects of herbicide Rounup on freshwater microbial communities: A mesocosm study. 2007;17(8):2310-2322
- [28] Wetzel R. *Limnology, Lake and Rover Ecosystems*. San Diego: Academic Press; 2001
- [29] Mann RM, Bidwell JR, Tyler MJ. Toxicity of herbicide formulations to frogs and the implication for product registration: A case study from Western Australia. *Applied herpetology*. 2003;1:13-22 30
- [30] Katsoyiannis IA, Viotti P, Rada EC, Toretta V. Critical review of the effects of glyphosate exposure to the environment and humans through the Food Supply Chain. *Sustainability*. 2018;10(4):950
- [31] Duke SO, Powles SB. Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. *Pest Manag. Sci*. 2008;64:319,325
- [32] Tzanetou E, Karasali H. Glyphosate Residues in Soil and Air: An Integrated Review. Iz: Kontogiannatos D, Kourti A, Mendes KF. *Pests, Weeds and Diseases in Agricultural Crop and Husbandry production*. London: InTech; 2021:121-124
- [33] Munira S, Farenhorst A, Flaten D, Grant C. Phosphate fertilizer impacts on glyphosate sorption by soil. *Chemosphere*. 2016;153:471-477

- [34] Hagner M, Mikola J, Saloniemi I, Saikkonen K, Helander M. Effects of a glyphosate-based herbicide on soil animal trophic groups and associated ecosystem functioning in a northern agricultural field. *Scientific reports*.2019;9:8540
- [35] Al-Rajab AJ, Hakami OM. Behavior Of The Non-Selective Herbicide Glyphosate In Agricultural soil. *American Journal of Envirometal Aciences*.2014;10(2):94-101
- [36] Suwardji S, Sudantha I M. of the fate of glyphosate in soil and water: A Review. *Jurnal Penelitian Pendidikan IPA*.2021;7:389-399
- [37] Ozkara A, Akyil D, KOnuk M. Pesticides, enviromental polution and health. *Enviromental health Risk- Hazzardous Factors to Living Species*.London:IntechOpen;2016.
- [38] Socorro J, Durand A, Temime-Roussel B, Gligorovski S, Wortham H, Quivet E. The persistence of pesticide sin atmospheric particulate phse: An emerging air quality issue.*Scientific Reports*.2016;6:33456
- [39] Gille G, Quinapallo A, Armengaud A, Pochet G. Spatial and temporal distribution of current-use pesticides in ambient air of Provence-Alpes-Côte-d'Azur region and Corsica, France. *Atmospheric Environment*. 2018;192(439):241-256.
- [40] Bedos C, Cellier P, Calvet R, Barriuso E, Gabrielle B. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: Glyphosate Residues in Soil and Air: An Intengrated Rewiev. *Agronomie*.2022;22(1):21-33
- [41] Jauhiainen A, Räsänen K, Sarantila R, Nuutinen J, Kangas J. Occupational exposure of forest workers to glyphosate during brush saw spraying work. *American Industrial Hygiene Association Journal*. 1991;52(2):61-64
- [42] Tzanetou E, Karasali H. Glyphosate Residues in Soil and Air: An Integrated Review. Iz: Kontogiannatos D, Kourti A, Mendes KF. *Pests, Weeds and Diseases in Agricultural Crop and Husbandry production*. London:InTech;2021:121-124
- [43] Ravier S, Désert M, Gille G, Armengaud A, Wortham H. Monitoring of Glyphosate, Glufosinate-ammonium and (Aminomethyl)phosphonic acid in ambient air of Provence-Alpes-Côte-d'Azur Region, France. *Atmospheric Environment*. 2019;204:102-109.

- [44] Rosli BM, Samsuri BAW. Determination of glyphosate through passive and active sampling methods in a treated field atmosphere. *African Journal of Agricultural Research*. 2011;6(17):4010-4018
- [45] Helander M, Pauna A, Saikkonen K, Saloniemi I. Glyphosate residues in soil affect crop plant germination and growth. *Nature Publishing Group*.2019;9(1)
- [46] Yamada T, Kremer R J, de Camargo, Castro PR, Wood BW. Glyphosate interactions with physiology, nutrition, and diseases of plants: Threat to agricultural sustainability? *Eur. J. Agron*.2009;31:111–113.
- [47] Williams, GM, Kroes R, Munro IC. Safety evaluation and risk assessment of the herbicide Roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*.2000;31:117-165.
- [48] Mesnage R, Bernay B, Séralini GE. Ethoxylated adjuvants of glyphosate-based herbicides are active principles of human cell toxicity. *Toxicology*.2013;313:122-128.
- [49] Samsel A, Seneff S. Glyphosate's Suppression of Cytochrome P450 Enzymes and Amino Acid Biosynthesis by the Gut Microbiome: Pathways to Modern Diseases. *Entropy*.2013; 15(4):1416-1463.
- [50] Humphries D, Byrtus G, Anderson AM. Glyphosate residues. In: Alberta's Atmospheric Deposition, Soils and Surface Waters. Vegreville, Alberta: Water Research Users Group Alberta Environment; 2005
- [51] Zebal YD, Costa PG, Castro KB, Lansini LR, Zafalon-Silva B, Biancini A, Robaldo RB. Effects of a glyphosate- based herbicide in pejerrey *Odontesthes humensis* embryonic development. *Chemosphere*.2017;185: 860–867.
- [52] Mensah PK, Palmer CG, Odume ON. Ecotoxicology of glyphosate and glyphosate-based herbicides-toxicity to wildlife and humans. *Toxicity and hazard of agrochemicals*.2015;93:107
- [53] Krinsky S. Can Glyphosate-Based Herbicides Contribute to Sustainable Agriculture?. *Sustainability*.2021;13:2337
- [54] Motta EVS, Raymann K, Moran NA. Glyphosate perturbs the gut microbiota of honeybees. *PNAS*.2018;115:10305–10310.

[55] Taylor, O.R., Jr.; Pleasants, J.M.; Grundel, R.; Pecoraro, SD, Lovett, JP, Ryan A. Evaluating the migration mortality hypothesis using Monarch tagging data. *Front. Ecol. Evol.* 2020;8:1–13.

[56] CW Hilton. Monsanto & the Global Glyphosate Market: Case Study. *Wiglaf Journal*. [Internet]:2021. [citirano 25.kolovoza.2022];

Dostupno na: <https://wiglafjournal.com/monsanto-the-global-glyphosate-market-case-study/>

[57] Torretta V, Katsoyiannis IA, Viotti P, Rada EC. Critical review of the effects of glyphosate exposure to the environment and humans through the Food Supply Chain. *Sustainability.* 2018;10(4):950

POPIS SLIKA

Slika 1: Glifosat – onečišćenje, metode određivanja i toksičnost.....2

izvor:[https://www.researchgate.net/publication/](https://www.researchgate.net/publication/327461235_Glyphosate_detection_methods_needs_and_challenges)

[327461235_Glyphosate_detection_methods_needs_and_challenges](https://www.researchgate.net/publication/327461235_Glyphosate_detection_methods_needs_and_challenges)

Slika 2: Formula molekule glifosata.....	3
izvor: https://bs.m.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Glyphosate.svg	
Slika 3: Aminometilfosfonska kiselina.....	3
izvor: https://sh.wikipedia.org/wiki/Aminometilfosfonska_kiselina	
Slika 4: Grafovi vremena poluraspada glifosata u vodi pod raličitim uvjetima.....	13
izvor: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X14000228	
Slika 5: Nadzemna biomasa zobi.....	20
Izvor: https://www.nature.com/articles/s41598-019-56195-3#Sec7	
Slika 6: Nadzemna biomasa repice.....	20
Izvor: https://www.nature.com/articles/s41598-019-56195-3#Sec7	
Slika 7: Nadzemna biomasa krumpira.....	20
Izvor: https://www.nature.com/articles/s41598-019-56195-3#Sec7	

POPIS TABLICA

Tablica 1: Globalna uporaba glifosata od 1974. do 2014. godine.....	4
izvor: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31940869/	
Tablica 2: Upotreba aktivnog sastojka glifosata u Sjedinjenim Državama u 2014., prema usjevima.....	5

izvor:<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31940869/>

Tablica 3: Herbicidi na bazi glifosata: Učinci na glodavce, kuniće, vodene vrste, korisne
insekte i neciljane vrste.....21

Izvor:<https://www.mdpi.com/2071-1050/13/4/2337>